

Pengaruh Suhu Pembuatan Nano Komposit Oksida Besi Bentonit (Adel Fisli)

Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007

Tanggal 26 Juni 2007

PENGARUH SUHU PEMBUATAN NANO KOMPOSIT OKSIDA BESI BENTONIT

Adel Fisli¹, Dian Hamsah², Siti Wardiyati¹ dan Ridwan¹

¹ Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

² Jurusan Kimia, FMIPA - IPB

Jl. Pajajaran, Bogor

ABSTRAK

PENGARUH SUHU PEMBUATAN NANO KOMPOSIT OKSIDA BESI BENTONIT. Telah dilakukan proses pembuatan nano komposit oksida besibentonit pada suhu ruang dan suhu 70 °C. Pembuatan dilakukan dengan proses pertukaran kation dan presipitasi ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dalam suasana basa NaOH dalam struktur bentonit. Nano komposit yang terbentuk selanjutnya dianalisa fasanya dengan metode difraksi sinar-X dan sifat magnetnya dengan fasilitas *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*. Hasil analisis menunjukkan terbentuknya oksida besi dengan fasa magnetik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dengan karakteristik magnetik yang meningkat untuk nano komposit yang dibuat pada suhu 70 °C dibanding pada suhu ruang. Luas permukaan spesifik *BET* dan volume pori nano komposit meningkat akibat pengkompositan maupun akibat peningkatan suhu. Peningkatan luas permukaan dan volume pori untuk nano komposit 70 °C mencapai masing-masing 66,5 % dan 91% dibanding bentonit murni. Peningkatan ini disimpulkan disebabkan oleh makin sempurnanya pembentukan dan penempatan oksida besi pada ruang antara lembaran dan permukaan lembaran bentonit dengan makin meningkatnya suhu pembuatan.

Kata kunci : Bentonit, Oksida besi, Nano komposit, Sifat magnetik, Luas permukaan, *BET*

ABSTRACT

TEMPERATURE EFFECT ON THE SYNTHESIS OF IRON OXIDE BENTONIT NANO COMPOSITE. Nano composite of iron oxide bentonites have been synthesis at room temperature and 70 °C. Synthesis were proceed by cationic exchange and followed by precipitation of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions using NaOH base at the bentonite structure. The nano composites were the characterized its phase using X-ray diffraction method and its magnetic properties using *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*. The result showed the existence of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic phase which magnetic property is increasing for 70 °C nano composite compared with room temperature sample. BET specific surface area and porous volume of nano composite also tend to increase with increasing temperature. The results are analyzed due to more perfect insertion and precipitation of iron oxide particle at the space between and at the surface of bentonites sheet structure with increasing temperature.

Key words : Bentonites, Iron oxide, Nano composite, Magnetic property, Surface area, *BET*

PENDAHULUAN

Penelitian berbasis nano komposit kini sedang marak dikembangkan untuk tujuan aplikasi di berbagai bidang seperti; biologi, kimia, elektronik dan industri. Bahan nano komposit dibentuk melalui proses penggabungan antara dua komponen berbeda yang salah satu atau keduanya berskala nanometer (10^{-9} m) atau setara dengan ukuran atom atau molekul. Pembentukan bahan nano komposit umumnya bertujuan untuk meningkatkan sifat individu bahan, baik dari segi kekuatan, struktur, atau stabilitas sifat kimia maupun fisika, sehingga diperoleh bahan baru dengan kualitas yang lebih baik [1].

Bahan bentonit alam sudah sangat dikenal dan telah banyak digunakan di dalam industri seperti dalam pembuatan bahan keramik, pelapis dan pengisi kertas, cetakan pengeboran, farmasi, bahan penyerap, penukar kation serta pereaksi penghilang warna. Bentonit ini adalah sejenis batuan yang didalamnya banyak mengandung mineral *montmorillonite*. Kisi-kisi kristal *montmorillonite* ini berbentuk lembaran dua dimensi dimana pada bagian tengah lembarannya terdapat lapisan oktahedral yang terdiri dari susunan Al. Kedua sisi lapisan oktahedral ini diapit oleh dua lapisan silika berstruktur tetrahedral. Ketebalan lembaran sekitar 1 nm,

sedangkan dimensi kesamping dapat bervariasi dari 300 Å sampai dengan beberapa mikrometer. Setiap lembaran membentuk susunan berlapis-lapis yang teratur. Diantara lembaran terdapat celah/ruang yang disebut ruang antar lembaran. Ruang ini tetap dipertahankan dengan adanya ikatan *van der Waals* antara lembaran [2].

Modifikasi bentonit dengan memasukkan nano partikel lain ke ruang antar lembaran bentonit akan menghasilkan bahan berporos berdimensi dua dengan luas permukaan yang lebih tinggi. Bahan ini dapat dibuat dengan mempertukarkan kation pengimbang muatan struktur dengan kation hidroksi anorganik yang mempunyai ukuran dan muatan yang lebih besar. Setelah mengalami hidrolisis dan pemanasan, hidroksi anorganik ini berubah menjadi oksidanya. Oksida yang terbentuk diantara lembaran ini bersifat permanen dan berfungsi sebagai penyanggah antar lembaran. Hal ini menyebabkan ruang antar lembaran akan meregang sesuai dengan besar ukuran partikel oksida [3,4].

Salah satu jenis oksida yang dapat dimasukkan adalah oksida besi. Oksida besi ini dapat dibuat dengan berbagai metoda yaitu; metoda presipitasi dan kopresipitasi, reaksi *sol gel* serta metode emulsi. Ada empat oksida besi yang dapat terbentuk yaitu FeO (*wustite*), α -Fe₂O₃ (*hematite*), γ -Fe₂O₃ (*magnetite*) dan Fe₃O₄ (*magnetite*). Fasa-fasa ini akan membentuk keteraturan feromagnetik namun magnetisasi tinggi dimiliki oleh fasa γ -Fe₂O₃ dan Fe₃O₄ dengan nilai magnetisasi saturasi (Ms) masing-masing 76 emu/g dan 92 emu/g [5]. Fasa dan ukuran partikel oksida besi yang terbentuk akan dipengaruhi oleh jenis dan komposisi bahan awal, suhu reaksi serta berbagai parameter proses pembuatan [6,7].

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan nano komposit oksida besi bentonit dengan metode pertukaran ion dan proses presipitasi. Nano komposit yang dibuat diharapkan mempunyai luas permukaan bentonit yang meningkat akibat pilarisasi oksida besi. Selain itu kehadiran oksida besi dengan nilai magnetisasi yang baik dalam sistem nano komposit memberikan kemungkinan untuk mengendalikan gerak partikel nano komposit dengan medan magnet. Dengan dua kelebihan ini, nano komposit yang dibuat diharapkan dapat diaplikasikan sebagai bahan penyerap kontaminan dengan kapasitas serap yang lebih tinggi namun dengan proses pengumpulan kembali yang sederhana menggunakan batang magnet permanent atau sistem elektromagnetik. Titik berat penelitian adalah mempelajari pengaruh suhu pada pembentukan fasa dan sifat magnet nano komposit. Luas permukaan diukur untuk mempelajari efek pilarisasi yang terjadi.

METODE PERCOBAAN

Bahan kimia yang telah digunakan dalam penelitian ini adalah FeCl₃·6H₂O (pro analisis, Merck),

FeSO₄·7H₂O (*p.a*, Merck) dan NaOH (*p.a*, Merck) sebagai bahan dasar pembentukan oksida besi. Sedangkan bentonit yang digunakan adalah bentonit alam yang mempunyai ukuran partikel lebih kecil dari 2µm yang diperoleh dari proses sedimentasi dan penjenuhan dengan NaCl.

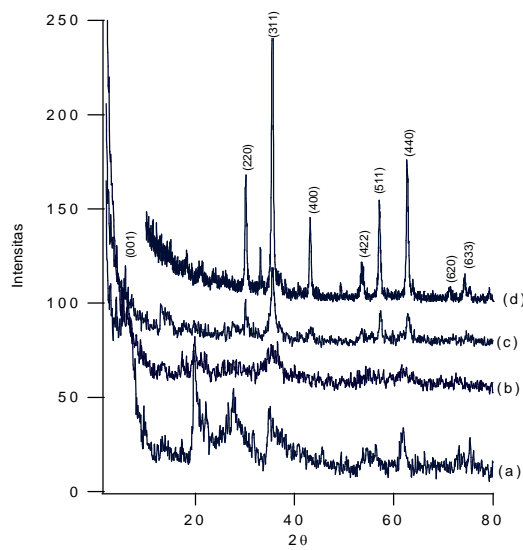
Nano komposit dibuat dengan melarutkan 6,6 gram bentonit ke dalam 200 mL air dan diultrasonik selama 5 menit sehingga membentuk suspensi yang homogen. Pada wadah lain, dibuat 200 mL campuran 28 mmol FeCl₃·6H₂O dan 14 mmol FeSO₄·7H₂O 14 mmol dan dicampurkan kedalam larutan suspensi bentonit. Campuran ini akan memberikan perbandingan berat awal oksida besi : bentonit = 1 : 2. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam pada dua suhu yaitu suhu ruang dan suhu 70 °C.

Kemudian pada campuran ini ditambahkan 100 mL NaOH tetes demi tetes sehingga terbentuk endapan yang selanjutnya dipisahkan dari sistem larutan dengan proses sentrifugasi pada kecepatan 4000 *rpm*. Endapan yang diperoleh dicuci beberapa kali dengan air demineralisasi sampai konduktifitas air cucian < 100µS/m² dan dikeringkan pada suhu 100 °C selama 3 jam. Serbuk kering yang diperoleh selanjutnya digerus pelan-pelan untuk mendapatkan serbuk yang halus.

Karakterisasi fasa dilakukan dengan teknik difraksi sinar-X pada rentang sudut pengukuran 2° hingga 80° menggunakan target Cu-K_α (λ = 0,154 nm) menggunakan X-Ray Diffractometer XD-610 di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN. Sifat magnet dianalisis menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* Oxford Tipe 1.2T di PTBIN-BATAN. Kurva histeresis diukur pada suhu ruang dengan kecepatan 0,25 T/menit dengan medan magnet luar maksimum 1 T. Sedangkan luas permukaan dan volume pori bahan diukur dengan alat *Quantachrome Corporation* yang dijalankan dengan *software NOVA Data Analysis Package Ver. 2.00*. Sebelum dilakukan pengukuran, sampel terlebih dahulu *degassing* menggunakan gas He pada suhu 205 °C selama 30 menit. Pengukuran dilakukan berdasarkan jumlah molekul N₂ yang terserap pada sampel pada suhu 77 K. Luas permukaan spesifik dihitung menggunakan persamaan *BET*. Sedangkan data volume pori dihitung menggunakan persamaan *BJH*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi bentonit dan nano komposit yang dibuat pada suhu ruang dan suhu 70 °C ditampilkan pada Gambar 1. Untuk bentonit (Gambar 1a), puncak tertinggi diperoleh pada sudut 5,487° yang merupakan puncak bidang [001] [8]. Bidang [001] ini merepresentasikan bidang yang dibentuk oleh lembaran-lembaran bentonit yang berjarak antar lembaran sebesar d[001] atau sekitar 1,51 nm. Pengkompositan bentonit ini dengan oksida



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dari bentonit (a), nano komposit oksida besi bentonit suhu kamar (b), nano komposit oksida besi bentonit suhu 70 °C (c) dan Fe₃O₄ Aldrich (d).

besi pada dua suhu yang berbeda memberikan pola pada Gambar 1b dan Gambar 1c yang menunjukkan adanya pergeseran puncak bidang [001] ke arah sudut lebih kecil atau harga $d[001]$ yang lebih besar dengan makin meningkatnya suhu. Hal ini menunjukkan adanya peningkatan jarak ruang antar lembaran akibat adanya oksida besi yang terbentuk di antara lembaran atau terjadi pilarisasi lembaran [9].

Fasa oksida besi yang terbentuk dianalisis dengan membandingkan puncak-puncak difraksi pada nano komposit dengan pola difraksi dari bahan nano partikel oksida besi standar Aldrich (Gambar 1d). Bahan standar ini diketahui memiliki fasa magnetik mayor (>90%) Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ dan fasa minor (<10%) α-Fe₂O₃ [10]. Dari hasil perbandingan ini terlihat bahwa pada suhu ruang, puncak difraksi untuk fasa magnetik (Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃) sesuai dengan JCPDS No. 11-0614 dan No. 04-0755 [11] masih sangat lemah dan makin tajam untuk suhu proses 70 °C yang menunjukkan kecenderungan peningkatan pembentukan fasa magnetik Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ dengan meningkatnya suhu. Kondisi ini dianalisis terkait dengan peran energi termal dalam proses pembentukan komposit [12].

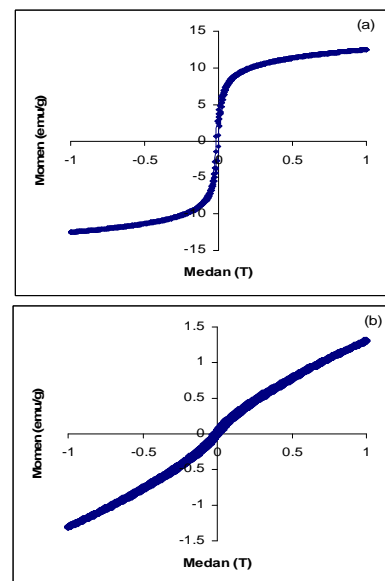
Proses pembentukan komposit ini akan melibatkan tahapan penyisipan ion-ion Fe²⁺/Fe³⁺ dalam ruang antar lembaran, proses pertukaran kation pada permukaan lembaran bentonit dan akhirnya proses presipitasi oksida besi. Berbagai parameter proses dapat mempengaruhi berlangsungnya tahapan-tahapan ini. Salah satunya adalah suhu. Peningkatan suhu akan memberikan suplai energi termal untuk menjalankan berbagai tahapan-tahapan tersebut. Ion-ion Fe, yang mempunyai energi kinetik yang meningkat akan lebih mudah berdifusi di antara lembaran bentonit yang telah mengalami *swelling* akibat proses pelarutan dalam air.

Demikian pula proses pertukaran kation pada permukaan bentonit akan makin meningkat sehingga makin banyak jumlah ion-ion Fe yang terikat dipermukaan bentonit. Ion-ion ini selanjutnya akan mengalami proses presipitasi dengan penambahan basa NaOH dimana pembentukan nukleasi partikel magnetik cenderung lebih cepat terjadi pada suhu yang lebih tinggi [13].

Analisis ini didukung oleh hasil analisis sifat magnetik bahan. Kurva histeresis nano komposit ditampilkan pada Gambar 2. Pada suhu 70 °C, kurva magnetisasi memperlihatkan terbentuknya pola keteraturan superparamagnetik dengan nilai magnetisasi maksimal mencapai 12,5 emu/g. Dengan komposisi oksida besi bentonit awal pembuatan nano komposit adalah 1 : 2, maka nilai magnetisasi yang dapat dicapai adalah antara 25,3 emu/g (seluruhnya berfasa γ-Fe₂O₃) hingga maksimal 30,6 emu/g (seluruhnya berfasa Fe₃O₄). Nilai magnetisasi nano komposit yang tidak setinggi perhitungan ini dianalisis disebabkan belum sempurna tahapan reaksi pembentukan komposit seperti yang telah dibahas. Demikian pula penempatan oksida besi diantara lembaran bentonit yang bersifat non magnetik akan mengakibatkan pelemahan interaksi antar partikel magnetik [5].

Sedangkan untuk sampel nano komposit yang dibuat pada suhu ruang, kurva memperlihatkan adanya kecenderungan terbentuknya keteraturan paramagnetik. Mengingat data pola difraksi sinar-X untuk nano komposit yang dibuat pada suhu ruang masih menunjukkan adanya fasa Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ dengan intensitas puncak yang rendah maka dapat disimpulkan bahwa fasa ini muncul sebagai partikel magnetik yang sangat kecil sehingga momen magnetik per partikel bernilai rendah dan dalam jumlah yang sedikit.

Beberapa faktor-faktor umum dalam pembentukan oksida besi juga mungkin berperan, misalnya nilai pH

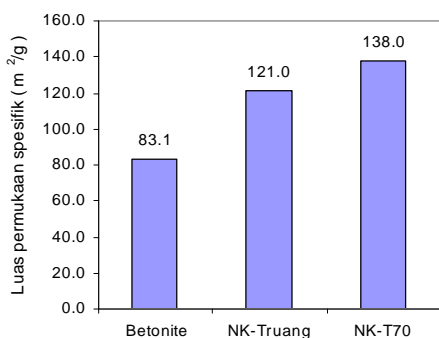


Gambar 2. Kurva Histeresis dari nano komposit yang dibuat pada suhu 70 °C (a) dan suhu kamar (b)

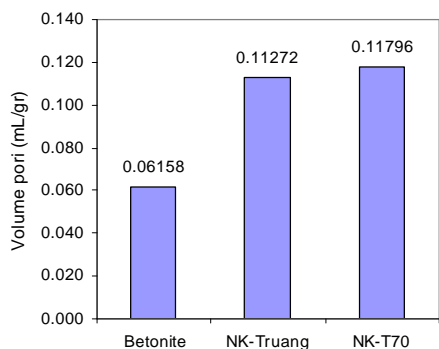
dan kecepatan titrasi basa yang belum optimal, mengakibatkan terjadinya oksidasi pada sebagian Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} yang pada akhirnya mempengaruhi kesetimbangan stoikiometris bahan. Asumsi ini diperkuat oleh terbentuknya nano komposit yang cenderung berwarna merah yang menunjukkan lebih dominannya fasa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Kondisi penyisipan oksida besi ini dalam ruang antara lembaran juga teramati pada hasil analisis luas permukaan spesifik *BET* dan volume pori yang ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 3 dan Gambar 4. Dari grafik-grafik ini terlihat adanya peningkatan luas permukaan dan volume pori bentonit sebelum dan sesudah pembentukan bentonit. Demikian pula peningkatan suhu akan meningkatkan ke dua parameter. Peningkatan luas permukaan mencapai 45 % untuk nano komposit pada suhu ruang dan mencapai 66,1 % untuk suhu 70 °C. Nilai ini juga mencapai 83 % dan 91 % untuk peningkatan volume pori pada masing-masing nano komposit yang telah dibuat.

Data ini juga menunjukkan secara spesifik penempatan oksida besi di antara lembaran bentonit yang makin meningkat dengan meningkatnya suhu seperti yang diperoleh dari data difraksi sinar-X dan analisa sifat magnetik. Kenaikan luas permukaan dan volume pori ini, sebagai akibat interkalasinya partikel oksida besi ke dalam ruang antar lembaran bentonit sehingga membentuk sistem ruang antar lembaran dan memperbesar luas permukaan bahan [14].



Gambar 3. Hasil pengukuran luas permukaan dengan *BET* dari nano komposit



Gambar 4. Hasil pengukuran volume pori dari nano komposit

KESIMPULAN

Dari hasil sintesis, pengukuran dan analisis diatas diperoleh bahwa nano komposit oksida besi yang dibuat pada suhu 70 °C memiliki sifat magnet serta luas permukaan bentonit yang lebih tinggi dibanding yang dibuat pada suhu ruang. Peningkatan ini disebabkan oleh makin sempurnanya pencangkakan oksida besi pada ruang antara lembaran dan permukaan lembaran bentonit dengan makin meningkatnya suhu pembuatan.

Secara umum, data dan informasi yang diperoleh di atas menunjukkan prospek aplikasi yang baik dari nano komposit ini sebagai bahan penyerap kontaminan dalam limbah cair berbasis pertukaran ion. Peningkatan luas permukaan dan pori ini akan meningkatkan kapasitas serap dibanding bentonit murni seperti yang diharapkan. Adanya sifat magnetik yang cukup kuat pada nano komposit yang dibuat pada suhu 70 °C, memberikan harapan kemudahan pengumpulan partikel nano komposit setelah proses adsorpsi dari sistem cairan. Untuk membuktikan asumsi ini, pada tahap selanjutnya akan dilakukan pengujian penyerapan pada beberapa jenis limbah cair baik yang bersifat nuklir maupun non nuklir.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada semua pihak yang terkait dengan kegiatan penelitian ini. Penelitian ini didanai dari DIPA PTBIN-BATAN Tahun Anggaran 2006.

DAFTARACUAN

- [1]. <http://www.netcomposites.com/images/montmorillonite.html> [6 November 2006]
- [2]. NEMAN A.C.D., *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Longman Scientific Technical, Mineralogical Society, London, (1987)
- [3]. HUTSON N.D., M.J. HOEKSTRA, R.T. YANG, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999), 447-459
- [4]. KLOPROGGE J.T., *J. Porous Mater.*, **5** (1998) 5-41
- [5]. B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison Esley Publishing Company, London, (1972)
- [6]. S. J. LEE, J.R JEONG, S.C. SHIN, J.C KIM, J.D. KIM, *J. Magnetism. Magnetic Mater.*, **282** (2004) 147-150
- [7]. J.R. JEONG, S.C. SHIN, S.J.LEE, J.D. KIM, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **286** (2005) 5-9
- [8]. ANGELO VACCARI, *Catalysis Today*, **41** (1998) 53-71
- [9]. J.T. Klopogge, *J. Porous Materials*, (1998) 5-41
- [10]. GRACE TJ. S, MUJAMILAH dan RIDWAN, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **8**(1) (2006)31-34
- [11]. JCPDF, by ICDD (1998)

- [12]. ATKINS P.W., *Physical Chemistry*, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, (1986)
- [13]. FRANK DE SILVA and BILL KOEBEL, *Water Temperature Affects Both Resin and Sytem Functions Water Quality Product Magazine*, (2000)
- [14]. N. MAES, I. HEYLEN, P. COOL, E.F. VANSANT, *Applied lay Science*, **12** (1997) 43-60